

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-278510
(43)Date of publication of application : 24.10.1995

(51)Int.Cl. C09J107/00
C09J193/04

(21)Application number : 06-076917 (71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD
(22)Date of filing : 15.04.1994 (72)Inventor : ISHIGURO HIDEYUKI
TANAKA REIKO

(54) BIODEGRADABLE HOT-MELT TYPE ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive having the degradability with a microorganism without volatilizing a solvent in use by mixing a crude rosin with natural rubber and a wax at a specific ratio.

CONSTITUTION: This adhesive is obtained by mixing (A) 100 pts.wt. crude rosin collected from various species of the genus *Pinus* of the family *Pinaceae* such as gum rosin, wood rosin and tall oil rosin with (B) 10-200 pts.wt. (preferably 20-150 pts.wt.) natural rubber and (C) 10-200 pts.wt. (preferably 20-100 pts.wt.) one or more vegetable or mineral waxes selected from castor wax, carnauba wax, candelilla wax, hardened soybean oil and paraffin, montan and rice waxes.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3214223

[Date of registration] 27.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. *** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Biodegradability hot melt adhesive which consists of the raw rosin 100 weight section, natural rubber 10 – the 200 weight sections, a vegetable system or a mineral system wax 10 – the 200 weight sections.

[Claim 2] Biodegradability hot melt adhesive according to claim 1 a vegetable system or whose animal system wax is at least one sort chosen from a caster wax, carnauba wax, a candy rear wax, soybean hardened oil, paraffin wax, a montan wax, and a rice wax.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the hot melt adhesive characterized by having the resolvability by the microorganism.

[0002]

[Description of the Prior Art] Hot melt adhesive is solid adhesives in the ordinary temperature of 100% solid content which used thermoplastics as the principal component. Heating fusion can be carried out in the spreading machine called an applicator, it can apply to adherend in the state of melting, and adhesion can be completed in several seconds after sticking by pressure. As what carries out heating fusion, applies, is solidified by cold energy, and obtains adhesive strength, although there are sulfur, asphalt, a wax, etc. for many years, hot melt adhesive here is the multicomponent system adhesives with which the workability at the time of adhesion and the engine performance after adhesion used as the principal component the thermoplastics fully taken into consideration. Since hot melt adhesive contains neither water nor a solvent and it needs neither the drying time nor a dryer, adhesion can complete adhesives by sticking by pressure of a short time after application. Since there is such an advantage, hot melt adhesive is widely used for all the industrial fields by the end of today as a thing suitable for improvement in the speed of adhesion, and pollution-free-ization at the time of adhesion.

[0003] As a component which constitutes hot melt adhesive, it is thermoplastics, a tackifier, and waxes and an antioxidant and a bulking agent are blended if needed. Workability (melt viscosity, an open time, a solidification rate, thermal stability, etc.) and engine performance (adhesiveness, thermal resistance, cold resistance, etc.) are taken into consideration, and the rate of each component is determined. The combination component and role of hot melt adhesive are explained below.

[0004] Thermoplastics (base polymer)

As base polymer conditions, it is that excel in cohesive force, adhesive strength, and flexibility, and also compatibility with other resin is good. Although it is ethylene-acetic-acid vinyl polymer (EVA), polyethylene, atactic polypropylene (APP), an ethylene ethyl-acrylate copolymer (EEA), a polyamide, polyester, etc. are one of those are used present most widely.

[0005] Tackifier (tacky fire)

The conditions which should possess a tackifier lower melt viscosity and improve the workability at the time of spreading at the same time it dissolves with a base polymer and they give hot tuck nature to adhesives. Although the resin which used natural articles, such as a rosin derivative and a terpene, conventionally had mainly been used as such a tackifier, the quality of hydrocarbon resin, such as petroleum resin, reaches for improving, and it came to overwhelm a natural product.

[0006] A wax wax is used for physical-properties adjustment of lowering the melt viscosity of adhesives, an open time, softening temperature, a degree of hardness, hot tuck nature, blocking nature, etc. Although it is very convenient, depending on an addition, contraction of the extreme fall of adhesive strength and adhesives also becomes large.

[0007] When used for a paper label, a biodegradable plastic, etc., in order not to decompose, the hot melt adhesive made from such a material remained all over the reclaimed ground or the river lake as a lump, and the problem had produced it.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The conventional hot melt adhesive is excellent in points, such as economical efficiency and safety, and is used for the package which is the mass consumption field, bookbinding, a plywood, woodwork relation, etc. It is thought that the adhesives suitable for an environmental problem etc. are required from now on. For example, containers, such as a shampoo, had a problem in processing of a used thing. That is, with the container made from plastics, since it was chemical very stable, it burned with the special incinerator, or the approach only had reclaiming land as it is. It cannot be said on the problem of environmental pollution etc. that it is desirable so that an interest may increase especially about reclamation in recent years. Then, the plastics of biodegradability attracts attention globally recently as one of the solution of the global environment problems by the waste plastic. This biodegradable plastic came to be used for a plastic envelope etc. However, there were no biodegradability adhesives used for this biodegradability plastic envelope until now.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve such a problem, this invention is originated and the purpose is in offering hot melt adhesive equipped with microbial degradability.

[0010] This invention relates to the biodegradability hot melt adhesive which consists of the raw rosin 100 weight section, natural rubber 10 – the 200 weight sections, a vegetable system or a mineral system wax 10 – the 200 weight sections.

[0011] The natural rubber used for this invention collects the milky lotion (latex) which damages the bark of Hevea (Hevea brasiliensis) and is obtained, performs filtration, coagulation, rolling, smoking, ridge, hot air drying, etc., and is manufactured, and a principal component is cis-. – It is 1 and 4-polyisoprene. According to a manufacturing method, although there are a smoked sheet, a pale crepe, and HEVEA crumb, all can be used as biodegradability hot melt adhesive of this invention. Moreover, what

collected the milky lotion (latex) which damages the bark of Hevea and is obtained is carried out to the natural rubber latex used for this invention with ammonia at stability. If a fresh latex is observed under a microscope, the size different rubber particle from which a configuration differs is carrying out Brownian motion actively. Since it is wrapped in the proteinic protective coat, the front face is charged in negative and the rubber particle is mutually ***ed to each other, thereby, the colloidal system of a latex is maintaining stability. The magnitude of this latex particle is 0.1-0.5 microns in diameter.

[0012] The front face of the rubber particle in a latex is wrapped in the layer of FOSUFO lipid and protein, and is protected. This protective layer is carrying out the stability of a latex, and the important role which opts for colloid behavior. Association with a rubber particle, and FOSUFO lipid and protein is *cis*- although it is quite firm. - It is a well-known fact that it is 1 and 4-polyisoprene already, and number average molecular weight is 100,000 to about 1 million. Since many moisture is uneconomical for conveying to a consumer place at 30 - 40% of rubber parts, the latex extracted from the tree has condensed a part for rubber to 60 - 70%. There are a centrifuge method, the creaming method, an evaporation method, an electric gradient method, etc. in the concentration approach. Although a fresh latex is pH7 neutrally generally, if it is left, acidity will be spontaneously coagulated in the increase and pH5 neighborhood in an operation of bacteria and an enzyme. In order to prevent this, after usual natural rubber latex condenses, it adds ammonia and is maintaining pH 9-10, i.e., alkalinity. Also in the stable condition that ammonia was added, although FOSUFO lipid and protein are disassembled gradually, since higher-fatty-acid soap is generated and protected by the rubber particle protective layer, it is changeless at stability. Moreover, as for the natural rubber which carried out bridge formation processing of vulcanization etc., biodegradability falls.

[0013] The raw rosin used for this invention is extracted from a *Pinus* group variety of *Pinaceae*, is the approach of extraction and can be generally classified to three. Most, it is gum rosin, and an eye covers the turpentine which cut and extracted the bark to V characters over steam distillation, it removes ***** and remains. The second is wood rosin and is obtained by the solvent extraction of the stump of a pine. The third is tall oil rosin, it collects the sludges which come out from a paper mill, distills fractionally, and is obtained. Raw rosin consists of 90% or more of resin acid, and about 10% of neutral matter, and the principal components of resin acid are an abietic acid, a REBOPIMARU acid, neoabietic acid, the Pallas thorin acid, etc. That it can be used as raw rosin of this invention has gum rosin, wood rosin, tall oil rosin, etc.

[0014] The wax used for this invention is a vegetable system wax or a mineral system petroleum wax, and are a caster wax, the KARUBANA wax No. 2, candy rear ** soybean hardened oil, a rice wax, 180-degree-C micro wax, paraffin wax, and a montan wax especially. The fats and oils which a wax says ester with insolubility high-class monohydric alcohol or dihydric alcohol to a fatty acid and water, and use the ester of a fatty acid and a glycerol as a principal component are the thing of another kind. A vegetable system wax is shown in vegetable epidermis, and prevents the humidity, desiccation, etc., and has an operation of heat insulation. Although the class of wax of a mineral system petroleum wax is various, generally there are paraffin wax, a micro crystallin wax, etc. The mixture of a straight chain hydrocarbon with which paraffin wax is called n-paraffin from a carbon number 25 to about 35 is a subject, and a property changes greatly with mixed ratios, including isoparaffin and cycloparaffin in large quantities. Although a property does not have versatility, either, since the presentation of paraffin is comparatively simple, micro wax can give the description to flexibility, an adhesive property, thermal stability, cold resistance, etc.

[0015] The decomposition bacillus of such natural rubber is a bacillus which inhabits common soil, and is not a special bacillus. As for the decomposition bacillus of natural rubber, it is known by Doi and others (JP,63-5426,B, a Japanese agricultural society magazine, 65,981 (1991), Appl. Environ. Microbiol. 50,965 (1985)) that they are a *Nocardia* group or a *Rhodococcus* group.

Moreover, the biodegradability of the wax used for this invention is a bacillus which lives into common soil, and is not a special bacillus. The biodegradability of waxes is reported by the paper (oil chemistry, 36 and 46 (1987), oil chemistry, 36,852 (1987)) of former some.

[0016] In this invention, as a bulking agent, a softener, and an anti-oxidant, even if it adds a calcium carbonate, clay, a zinc oxide, a titanium dioxide, process oil, extender oil, a polyisobutylene, polybutene, liquefied polyisoprene, 2, 6-G butyl-4-methyl phenol, a styrene-ized phenol, 2,5-di-tert-butylhydroquinone, etc., it does not interfere. This invention is applied to the hot melt adhesive which needs biodegradability.

[0017] the presentation of raw rosin, natural rubber, and a wax — the raw rosin 100 weight section — receiving — natural rubber 10 - the 200 weight sections — the 20 - 150 weight section comes out comparatively preferably, and it uses — having — a wax — the raw rosin 100 weight section — receiving — the 10 - 200 weight section — it is the 20 - 100 weight section preferably. Holding power declines that they are below 10 weight sections, to the raw rosin 100 weight section, even if it applies heat as they are more than the 200 weight sections, it does not dissolve, and natural rubber does not become hot melt adhesive. Adhesive strength declines that a wax becomes it hard that they are below 10 weight sections to raw rosin, and its rate is slow, and it is more than the 200 weight sections.

[0018]

[Example] Below, an example explains the adhesives of this invention. The weight section is expressed as the section among an example, and weight % is expressed as %, respectively.

Biodegradability sample student rosin (China rosin) of example 1 rosin

The bacillus contained in the soil which extracted soil was extracted and used for the microorganism suspension from rosin ester hydrogenation rosin ester dibasic-acid denaturation rosin ester polymerization rosin ester soil from Hokkaido, Akita Prefecture, Miyagi Prefecture, Ibaragi Prefecture, Chiba Prefecture, Tokyo, Gumma Prefecture, Shizuoka Prefecture, Ehime Prefecture, and Okayama Prefecture. The synthetic medium which consists of mineral as shown in Table 1 as the training culture medium was used. 30mg of powder and 0.06ml of microorganism suspension of raw rosin are added and cultivated to 40ml of this culture medium. Culture was performed 80th [about] day from 14 at 30 degrees C, and shaking was performed by 250 round trip/, carrying out aeration.

[0019]

[Table 1]

(NH ₄) ₂ SO ₄	2.0 g
KH ₂ PO ₄	1.5 g
NaHPO ₄ · 12H ₂ O	1.5 g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5 g
NaCl	0.1 g
CaI · 2H ₂ O	0.02 g
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.01 g
MnSO ₄ · 4~6H ₂ O	2.0 mg
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	2.0 mg
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	2.0 mg
超純水	1 l
NaOHでpHを7.2に調製	

[0020] Only the bacillus performed the (example 2 of comparison) rosin derivative (rosin ester, hydrogenation rosin ester, dibasic-acid denaturation rosin ester, polymerization rosin ester) + bacillus (examples 3~6 of a comparison) by the same approach without putting in a bacillus and only raw rosin's putting in (the example 1 of a comparison), and rosin as the example 1 of a comparison – an example of 6 comparisons.

0.45-micrometer fill tray SHON is performed for the culture medium cultivated between about 80 days of measurement of the organic carbon (TOC) in parameter 1 culture medium. About what performed dilution one to 100,000 times, the culture medium cultivated between about 80 days of measurement of 2 number of microorganism which diluted suitably [after removing suspended matter] and measured TOC It cultivated by the culture medium (it abbreviates to NB agar plate agar below) which mixed the agar to (Nutrient Broth made from DIFCO), and the number of micro organisms per ml was measured.

The value of result 1TOC shows the carbon content of the component of the rosin which began to melt into the water solution. The value of TOC of an example 1 which put in the bacillus is because small one disassembled the rosin which began to melt as compared with the example 1 of a comparison.

2) In the example 1 which put in the bacillus, since rosin was increased as a nutrient, it turns out that the number of bacilli is increasing about 100 times rather than the example 2 of a comparison.

3) Since biodegradability does not have a rosin derivative, no systems of a rosin derivative + bacillus change to the example 2 of a comparison from measurement of TOC concentration and number of microorganism. That is, it turns out that there is no growth of a microorganism.

As mentioned above, it turns out that a rosin derivative does not have that raw rosin has biodegradability.

[0021]

[Table 2]

		TOC (ppm)	生菌数 (CFU)
実施例 1	生ロジン+菌	330	6.7 × 10 ⁷
比較例 1	生ロジンのみ	1160	0.0
比較例 2	菌のみ	2	9.2 × 10 ⁵
比較例 3	ロジンエステル	3	1.4 × 10 ⁵
比較例 4	水添エステル ロジン	5	2.3 × 10 ⁵
比較例 5	二塩基酸変性 ロジンエステル	4	2.2 × 10 ⁵
比較例 6	重合ロジン エステル	5	1.5 × 10 ⁵

CFU:colony forming unit (生菌数)

[0022] The biodegradability sample natural rubber pale crepe of an example 2~6.natural rubber (ten mastications, 0 times) Smoked sheet HEBEA crumb natural-rubber-latex (lump which dried natural rubber which carried out moisture powder was used.) culture medium was prepared like the example 1 of a comparison, added the lump of the 0.5g of the above-mentioned natural rubber (it sterilized by ethanol 70%), and performed him.

In the relative humidity of 50~55%, and the temperature of 23~25 degrees C, the gravimetry after the early stages of a parameter 1 gravimetry sample and processing was performed, after carrying out gas conditioning for 48 hours or more. The sample of the above-mentioned natural rubber performed between 40 days of culture was washed in cold water so that it might not damage, and after drying, it performed the gravimetry. Measured value was performed to mg and calculated weight retention by the following formula about each sample.

Weight retention = 100 × (W2/W1) (%) ... Formula (1)

Here Change analytical method of weight 2 molecular weight after the weight W2:culture before W1:culture: GPC (Gel Permeation Chromatography)

The preparation approach of a sample: The dried natural rubber was melted to THF and only the part of fusibility was measured. Result [0023]

[Table 3]

		実施例 2 ペーパークレープ 素練りなし	実施例 3 ペーパークレープ 素練り10回	実施例 4 ゴードンシート	実施例 5 ハーフクラム
重変 量化	培養 後 /培 養前	88%	88%	92%	96%
平分子 均量	培養前	18.0×10^5	15.6×10^5	13.8×10^5	14.2×10^5
	培養後	8.5×10^5	6.0×10^5	10.1×10^5	10.7×10^5

[0024] 1) As for the weight of the natural rubber of the culture medium into which the microorganism was put, it turned out that weight is decreasing about ten percent only compared with natural rubber. This decrement is considered to be decomposition by the microorganism.

2) It turned out that the molecular weight of natural rubber is decreasing clearly.

[0025] The biodegradability sample car RUTA wax (vegetable system wax) of seven to example 13 wax

KARUNABA No. (vegetable system wax) 2

Candy rear (vegetable system wax)

Soybean hardened oil (vegetable system wax)

Paraffin wax (mineral system petroleum wax)

Montan wax (mineral system petroleum wax)

Rice wax (vegetable system wax)

Only the bacillus put in the polyethylene wax (example 8 of a comparison) and the bacillus which consist of a synthetic hydrocarbon, and was performed by the same approach without putting in a wax as the example 7 of a comparison – an example 7 of 8 comparisons.

Parameter culture medium was prepared like the example 1 of a comparison, added above-mentioned wax 0.5g powder, and performed it. It was judged that the existence of biodegradability had biodegradability about some as which the number of microorganisms of three months after is measured, and growth is regarded.

Result [0026]

[Table 4]

		生菌数 (CFU)
実施例 7	カスターワックス	3.1×10^4
実施例 8	カルナバ2号	4.5×10^5
実施例 9	キャンデリア	1.5×10^5
実施例 10	大豆硬化油	4.8×10^5
実施例 11	パラフィン ワックス	6.2×10^5
実施例 12	モンタンワックス	8.5×10^5
実施例 13	ライスワックス	1.7×10^5
比較例 7	菌のみ	1.9×10^4
比較例 8	ポリエチレン ワックス	2.0×10^4

CFU:colony forming unit (生菌数)

[0027] It turns out in waxes that the number of microorganism in the culture medium of a vegetable system wax and a mineral system petroleum wax is increased compared with the system which does not put in a wax. Since the bacillus disassembled a vegetable system and mineral system petroleum waxes and considered as the nutrient, it increased.

[0028] The montan wax with example of comparison 14 natural rubber (a pale crepe, 10 times mastication), the China rosin, and biodegradability was heated, dissolution mixing was carried out, and hot melt adhesive was obtained. Evaluation of the shear adhesive strength of the obtained hot melt adhesive and holding power was performed as follows, and Table 5 was obtained.

[0029] It heating-dissolved, coating of the obtained adhesives was carried out to the end of each aluminum plate with shear adhesive strength 50mm long, 10 widemm, and a thickness of 0.5mm of one sheet, and the aluminum plate of the same magnitude was pasted up on it. Then, shear strength was measured by part for 5mm/in hauling rate under 25 degrees C and the condition of 65% of relative humidity.

[0030] the stainless steel plate (SUS304) which built holding power profit **** hot melt adhesive with width of face of 25mm, die length of 50mm, and 0.1mm aluminum plate in thickness, and ground 25mm and a 25mm wide part by sandpaper #280 was pasted, and the distance (mm) from which the aluminum plate shifted from the stainless steel plate, and fell by 1kg of loads was measured.

[0031] The soil laying-under-the-ground laying-under-the-ground location could be managed, and set up the level land near natural environment if possible. The laying-under-the-ground location performed weeding out and removal of a pebble before laying under the ground. The soil before laying under the ground was taken out from the front face by about 10cm, and it hung on the sieve, and, if possible, was made homogeneity. The one half of the homogenized soil could be returned and the front face was accustomed lightly. The 30mmx100mm sample (what was attached to the aluminum plate 0.5mm in hot-melt-adhesive thickness) has been arranged on the surface of the earth. It returned with the residue of the homogenized soil, and surface of the earth was lightly accustomed so that a sample might be located in about 5cm under surface of the earth. The location laid-underground did not perform trial term throughout weeding out etc., but left it with the natural condition. The 180 days after sample was dug up and the weight retention of a sample was investigated from the formula (1).

Result [0032]

[Table 5]

		実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
天然ゴム	ペーパーレープ 実練り10回	100	10	200	100	100		5	210	100	100
合成ゴム	SISブロック コポリマー						100				
粘着付 着剤	生ロジン アラルブレイン酸 共重合体	100	100	100	100	100		100	100	100	100
ワックス	モンantanワックス	50	50	50	10	200		50	50	5	210
	ポリエチレンワックス						50				
粘着 特性	剝離接着力(kg/in)	1.0	0.5	0.8	0.5	0.5	1.0	<0.3	加熱しても溶解せず	<0.3	
	保持力(分)	>60	>60	>60	15	>60	>60	12		50	
生分解性	微生物の増殖 (白濁の有無)	増 (有)	増 (有)	増 (有)	増 (有)	増 (有)	無 (無)	増 (有)	固まり速度が速い	増 (有)	
	土壤埋設(6ヶ月後) 重量保持率	55%	60%	57%	58%	60%	100%	53%		58%	

[0033] According to the examples 14-18, adhesive strength was also good and the result which has biodegradability was shown.

[0034] The shear adhesive strength, holding power, and biodegradability of the hot melt adhesive which consists of a presentation ratio of the hot melt adhesive which consists of a compost, natural rubber other than the above and raw rosin, and a wax as the example 9 of a comparison – an example of 11 comparisons were shown in the examples 9-11 of a comparison.

[0035]

[Effect of the Invention] The hot melt adhesive of this invention has biodegradability, and is excellent in the adhesion property. Further The adhesives with which the processing is regarded as questionable are disassembled by the microorganism, and it is used as adhesives effective in the environmental problem to which a solvent volatilizes at the time of use and which is not things.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-278510

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl.[®]
C 0 9 J 107/00
193/04

識別記号 J E K
J A K

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平6-76917

(22)出願日 平成6年(1994)4月15日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 石黒 秀之

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 田中 玲子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 生分解性ホットメルト型接着剤

(57)【要約】

【目的】微生物分解性を備えるホットメルト型接着剤を提供する。

【構成】生ロジン100重量部と天然ゴム10~200重量部と植物系もしくは鉱物系ワックス10~200重量部とからなる生分解性ホットメルト型接着剤。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 生ロジン100重量部と天然ゴム10～200重量部と植物系もしくは鉱物系ワックス10～200重量部とからなる生分解性ホットメルト型接着剤。

【請求項2】 植物系もしくは動物系ワックスが、カスターワックス、カルナバワックス、キャンデリアワックス、大豆硬化油、パラフィンワックス、モンantanワックス、ライスワックスから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の生分解性ホットメルト型接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、微生物による分解性を有することを特徴とするホットメルト型接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 ホットメルト型接着剤とは、熱可塑性樹脂を主成分とした100%固体の常温では固体の接着剤のことである。アブリケータと呼ばれる塗布機の中で加熱溶融し、溶融状態で被着体に塗布して圧着後数秒で接着を完了することができる。加熱溶融して適用し、冷熱により固化させて接着力を得るものとしては、古くから硫黄、アスファルト、ワックスなどがあるが、ここでいうホットメルト型接着剤とは、接着時の作業性、接着後の性能が充分に考慮された熱可塑性樹脂を主成分とした多成分系接着剤のことである。ホットメルト型接着剤は水や溶剤などを含んでいないため、乾燥時間や乾燥装置を必要としないので、接着剤を適用後短時間の圧着で接着が完了できる。このような利点があるため、ホットメルト接着剤は接着作業の高速化、接着作業時の無公害化に適したものとして、今日ではあらゆる工業分野に広く利用されている。

【0003】 ホットメルト型接着剤を構成する成分としては、熱可塑性樹脂、粘着付与剤、ワックス類などで、必要に応じて酸化防止剤、充填剤が配合される。各成分の割合は作業性（溶融粘度、オープンタイム、固化速度、熱安定性など）および性能（粘着性、耐熱性、耐寒性など）が考慮されて決定する。ホットメルト型接着剤の配合成分と役割を以下に説明する。

【0004】 热可塑性樹脂（ベースポリマー）

ベースポリマー条件としては、凝集力、接着力、たわみ性に優れるほかに、他樹脂との相溶性が良いことである。現在最も広く利用されているものとしては、エチレン-酢酸ビニルポリマー（EVA）であるが、ポリエチレン、アタクチックポリプロピレン（APP）、エチレン-アクリル酸エチルコポリマー（E EA）、ポリアミド、ポリエステルなどがある。

【0005】 粘着付与剤（タッキファイア）

粘着付与剤の具備すべき条件は、ベースポリマーと相容してホットタック性を接着剤に付与すると同時に、溶融粘度を下げ塗布時の作業性を良くするものである。この

ような粘着付与剤としては、従来よりロジン誘導体やテルペンなどの天然品を利用した樹脂が主として使用されてきたが、石油樹脂などの炭化水素樹脂の品質が改良されるに及んで天然物を圧倒するようになった。

【0006】 ワックス

ワックスは接着剤の溶融粘度を下げる事、オープンタイム、軟化点、硬度、ホットタック性、プロッキング性などの物性調整に使用される。非常に便利なものであるが、添加量によっては接着力の極端な低下と接着剤の収縮率も大きくなる。

【0007】 このような素材で作られたホットメルト型接着剤は、紙ラベルや生分解性プラスチックなどに用いられた場合分解しないため塊として埋め立て地または河川湖沼中に残ってしまい問題が生じていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従来のホットメルト型接着剤は、経済性や安全性などの点に優れていて、大量消費分野である包装、製本、合板、木工関係などに使われている。今後は、環境問題などに適した接着剤が要求されていくと考えられる。例えば、シャンプーなどの容器は、使用済みのものの処理に問題があった。すなわち、プラスチック製の容器では化学的に非常に安定であるため、特殊な焼却炉で燃すか、そのまま埋め立てるしか方法がなかった。埋め立てについては近年特に関心が高まりつつあるように、環境汚染の問題などで好ましいとは言えない。そこで、最近廃プラスチックによる地球環境問題の解決法の一つとして、世界的に生分解性のプラスチックが注目されている。この生分解性プラスチックはプラスチック容器などに用いられるようになった。しかしながら、これまでこの生分解性プラスチック容器に使用される生分解性接着剤はなかった。

【0009】

【課題を解決するための手段】 このような問題を解決しようとするために、本発明は創案されたものであって、その目的は、微生物分解性を備えるホットメルト型接着剤を提供することにある。

【0010】 本発明は、生ロジン100重量部と天然ゴム10～200重量部と植物系もしくは鉱物系ワックス10～200重量部とからなる生分解性ホットメルト型接着剤に関する。

【0011】 本発明に用いられる天然ゴムはバラゴムノキ（*Hevea brasiliensis*）の樹皮を傷つけて得られる乳液（ラテックス）を採集して、濾過、凝固、圧延、くん煙、水切り、熱風乾燥など行なって製造されたものであり、主成分は、シス-1,4-ボリイソブレンである。製造法によって、スマートシート、ペールクレープ、ヘベアクラムがあるが、いずれも本発明の生分解性ホットメルト型接着剤として使用できる。また、本発明に用いられる天然ゴムラテックスとはバラゴムノキの樹皮を傷つけて得られる乳液（ラテック

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ス)を採取したものをアンモニアで安定にしたものである。新鮮なラテックスを顕微鏡で観察すると、形状の異なる大小不同的ゴム粒子が活発にブラウン運動している。ゴム粒子は蛋白質の保護膜で包まれていて、表面が負に帯電しており、お互いに反発し合っているので、これによりラテックスのコロイド系は安定を保っている。このラテックス粒子の大きさは、直径0.1~0.5ミクロンである。

【0012】ラテックス中のゴム粒子の表面は、フォスフォリビッド、蛋白質の層で包まれ、保護されている。この保護層はラテックスの安定性、コロイド挙動を決定する重要な役割をしている。ゴム粒子とフォスフォリビッド、蛋白質との結合は、かなり強固であるが、シス-1,4-ポリソブレンであることには既に周知の事実であり、数平均分子量は10万~100万程度である。樹から採取されたラテックスは、ゴム分30~40%で消費地に輸送するには水分が多く不経済であるから、ゴム分を60~70%に濃縮している。濃縮方法には、遠心分離法、クリーミング法、蒸発法および電気傾斜法などがある。新鮮なラテックスは大体中性でpH7であるが、放置すると細菌や酵素の作用で酸性を増し、pH5付近で自然凝固する。これを防止するため、通常の天然ゴムラテックスは濃縮を行なった後、アンモニアを加えてpH9~10、すなわちアルカリ性を保っている。アンモニアが添加された安定な状態においても、フォスフォリビッド、蛋白質は次第に分解していくが、ゴム粒子保護層に高級脂肪酸石鹼が生成され、保護されるので安定性に変化はない。また、加硫などの架橋処理をした天然ゴムは生分解性が低下する。

【0013】本発明に用いられる生ロジンは、松科のPinus属諸種より採取され、採取の方法で、だいたい三つに種別できる。一番目はガムロジンで、樹皮をV字に切って採取した松脂を、水蒸気蒸留にかけ、軽留分を除去して残ったものである。第二はウッドロジンで、松の切り株の溶剤抽出によって得られる。第三はトール油ロジンで、製紙工場からでてくるスラッジを集めて、分留して得られる。生ロジンは90%以上の樹脂酸と10%程度の中性物質からなり、樹脂酸の主成分はアビエチン酸、レボビマル酸、ネオアビエチン酸、パラストリニ酸などである。本発明の生ロジンとして使用できるのはガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどがある。

【0014】本発明に用いられるワックスは、植物系ワックスまたは鉱物系石油ワックスで、特にカスターワックス、カルバナワックス2号、キャンデリア、大豆硬化油、ライスワックス、180°Cマイクロワックス、パラフィンワックス、モンタンワックスである。ワックスとは、脂肪酸と水に不溶性な高級一価アルコールまたは二価アルコールとのエステルをいい、脂肪酸とグリセリンとのエステルを主成分とする油脂とは別種のものである。

る。植物系ワックスは植物の表皮にあってその湿潤、乾燥などを防ぎ、また断熱の作用をもつ。鉱物系石油ワックスはワックスの種類は多種多様であるが、一般にパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどがある。パラフィンワックスは炭素数25から35くらいまでのn-パラフィンと呼ばれる直鎖状炭化水素の混合物が主体で、イソパラフィンおよびシクロパラフィンを大量に含み、混合比率によって性質が大きく違う。パラフィンは組成が比較的単純なため、性質も多様性がないが、マイクロワックスは柔軟性、接着性、熱安定性、耐寒性などに特徴を持たせることができる。

【0015】このような天然ゴムの分解菌は一般的の土壤に生息する菌であり、特殊な菌ではない。天然ゴムの分解菌は土井ら(特公昭63-5426、日本農芸学会誌、65, 981(1991)、Appl. Environment. Microbiology. 50, 965(1985))によって、ノカルディア属またはロドコッカス属であることが知られている。また、本発明に用いられるワックスの生分解性は一般的の土壤中に生息する菌であり、特殊な菌でない。ワックス類の生分解性は、これまでいくつの論文(油化学、36, 46(1987)、油化学、36, 852(1987))で報告されている。

【0016】本発明において、充填剤、軟化剤、酸化防止剤として、炭酸カルシウム、クレー、酸化亜鉛、二酸化チタン、プロセスオイル、エキステンダーオイル、ポリイソブチレン、ポリブテン、液状ポリイソブレン、2,6-ジーグチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノンなどを添加しても差しつかえない。本発明は生分解性を必要とするホットメルト型接着剤に適用される。

【0017】生ロジン、天然ゴムとワックスの組成は、生ロジン100重量部に対して、天然ゴム10~200重量部、好ましくは20~150重量部の割合で用いられ、ワックスは生ロジン100重量部に対して10~200重量部好ましくは20~100重量部である。天然ゴムは生ロジン100重量部に対して、10重量部以下であると保持力が低下し、200重量部以上であると熱をかけても溶解せず、ホットメルト型接着剤にならない。ワックスは生ロジンに対して、10重量部以下であると固まり速度が遅く、200重量部以上であると接着力が低下する。

【0018】

【実施例】以下に、実施例によって本発明の接着剤を説明する。例中、部とは重量部を、%とは重量%をそれぞれ表す。

実施例1

ロジンの生分解性

サンプル

50 生ロジン(中国ロジン)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ロジンエステル
水添ロジンエステル
二塩基酸変性ロジンエステル
重合ロジンエステル

土壤からの微生物懸濁液は、北海道、秋田県、宮城県、茨城県、千葉県、東京都、群馬県、静岡県、愛媛県、岡山県より土を採取した土壤に含まれる菌を抽出し用いた。その育成培地としては、表1のような無機塩類からなる合成培地を用いた。この培地40ミリリットルに対して、生ロジンの粉末30mgと微生物懸濁液0.06ミリリットルを添加し、培養する。培養は30°Cで14から80日程度行ない、振盪は往復250回/分、通気しながら行なった。

【0019】

【表1】

(NH ₄) ₂ SO ₄	2.0g
KH ₂ PO ₄	1.5g
NaHPO ₄ ·12H ₂ O	1.5g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.5g
NaCl	0.1g
CaI·2H ₂ O	0.02g
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.01g
MnSO ₄ ·4~6H ₂ O	2.0mg
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2.0mg
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	2.0mg
超純水	1L
NaOHでpHを7.2に調整	

【0020】比較例1~6

比較例として、菌をいれないで生ロジンのみ（比較例1）、ロジンを入れないで菌のみ（比較例2）、ロジン誘導体（ロジンエステル、水添ロジンエステル、二塩基*）

		TOC (ppm)	生菌数 (CFU)
実施例 1	生ロジン+菌	330	6.7×10 ⁷
比較例 1	生ロジンのみ	1160	0.0
比較例 2	菌のみ	2	9.2×10 ³
比較例 3	ロジンエステル	3	1.4×10 ⁵
比較例 4	水添エステル ロジン	5	2.3×10 ⁵
比較例 5	二塩基酸変性 ロジンエステル	4	2.2×10 ⁵
比較例 6	重合ロジン エステル	5	1.5×10 ⁵

CFU: colony forming unit (生菌数)

【0022】実施例2~6

天然ゴムの生分解性

サンプル

天然ゴム

ペールクレーブ（素練り10回、0回）

スマートシート

ペペアクラム

天然ゴムラテックス（分散した天然ゴムを乾燥させた塊を用いた。）培養液は比較例1と同様に調製し、上記の天然ゴム（70%エタノールで滅菌した）0.5gの塊を添加して行なった。

測定項目

1) 重量測定

50 サンプルの初期および処理後の重量測定は、相対湿度5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

7
0±5%、温度23±2°Cにおいて、48時間以上調湿した後行なった。培養40日間行なった上記天然ゴムのサンプルは傷めないように水洗いし、乾燥してから重量*

$$\text{重量保持率} = 100 \times (W_2 / W_1) \quad (\%) \cdots \cdots \text{式(1)}$$

ここで、W1: 培養前の重量

W2: 培養後の重量

2) 分子量の変化

分析方法: GPC (Gel Permeation Chromatography)

サンプルの調製方法: 乾燥させた天然ゴムをTHFに溶かし、可溶性の部分のみを測定した。

結果

【0023】

【表3】

		実施例2 ペールクレープ 素練りなし	実施例3 ペールクレープ 素練り10回	実施例4 モードシート	実施例5 アーチカルム
重変 量化	培養 後 /培 養前	88%	88%	92%	96%
平分子 均量	培養前	18.0×10^5	15.6×10^5	13.8×10^5	14.2×10^5
	培養後	8.5×10^5	6.0×10^5	10.1×10^5	10.7×10^5

【0024】1) 微生物を入れた培養液の天然ゴムの重量は天然ゴムのみと比べて1割程度重量が減少していることが分かった。この減少分は微生物による分解と考えられる。

2) 天然ゴムの分子量は明らかに減少していることが分かった。

【0025】実施例7~13

ワックスの生分解性

サンプル

カルターワックス (植物系ワックス)

カルナバ2号 (植物系ワックス)

キャンデリア (植物系ワックス)

大豆硬化油 (植物系ワックス)

バラフィンワックス (鉱物系石油ワックス)

モンタンワックス (鉱物系石油ワックス)

ライスワックス (植物系ワックス)

比較例7~8

比較例7としてワックスを入れないで菌のみ、合成炭化水素からなるポリエチレンワックス (比較例8) と菌を入れて同様の方法で行った。

測定項目

培養液は比較例1と同様に調製し、上記のワックス0.5gの粉末を添加して行なった。生分解性の有無は3ヶ月後の生菌数を測定して、増殖がみられるものについて生分解性があると判断した。

結果

*測定を行なった。測定値はmgまで行ない、それぞれのサンプルについて下記の式により重量保持率を計算した。

【0026】

【表4】

		生菌数(CFU)
実施例7	カスターワックス	3.1×10^4
実施例8	カルナバ2号	4.5×10^5
実施例9	キャンデリア	1.5×10^6
実施例10	大豆硬化油	4.8×10^5
実施例11	バラフィン ワックス	6.2×10^5
実施例12	モンタンワックス	8.5×10^5
実施例13	ライスワックス	1.7×10^5
比較例7	菌のみ	1.9×10^4
比較例8	ポリエチレン ワックス	2.0×10^4

CFU: colony forming unit (生菌数)

【0027】ワックス類の中で植物系ワックス、鉱物系石油ワックスの培養液中の菌数はワックスを入れない系と比べて増殖していることが分かる。菌が植物系、鉱物系石油ワックス類を分解し栄養源とした為に、増殖した。

【0028】比較例14

30 天然ゴム (ペールクレープ、10回素練り)、中国ロジン、生分解性のあるモンタンワックスを加熱して溶解混合し、ホットメルト型接着剤を得た。得られたホットメルト型接着剤の剪断接着力、保持力の評価を次のようにして行い、表5が得られた。

【0029】剪断接着力

縦50mm、横10mm、厚さ0.5mmの1枚のアルミニウム板それぞれの一端に、得られた接着剤を加熱溶解、塗工し同じ大きさのアルミニウム板を接着させた。その後、25°C、相対湿度65%の条件下、引っ張り速

40 度5mm/分で剪断強度を測定した。

【0030】保持力

得られたホットメルト型接着剤を幅25mm、長さ50mm、厚さ0.1mmアルミニウム板とて25mm、横25mmの部分を紙やすり#280で研磨したステンレススチール板 (SUS304) に接着し、荷重1kgでアルミニウム板がステンレススチール板からズレ落ちた距離 (mm) を測定した。

【0031】土壤埋設

埋設場所は、管理可能でなるべく自然環境に近い水平な

50 土地を設定した。埋設場所は埋設前に、除草、小石の除

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

去を行なった。埋設前の土壤を表面から約10cm分取りだし、フルイに掛けてなるべく均質にした。均質化した土壤の半分を生め戻し、表面を軽くならした。30mm×1.00mmのサンプル（アルミニウム板にホットメルト接着剤厚さ0.5mmつけたもの）を地表に配置した。均質化した土壤の残量でうめ戻し、サンプルが地表下約5cmに位置するように地表を軽くならした。埋設*

*した場所は試験期間中除草などを行なわず、自然状態のまま放置した。180日後サンプルを掘り起し、サンプルの重量保持率を式（1）より調べた。

結果

【0032】

【表5】

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
		14	15	16	17	18	9	10	11	12	13
天然ゴム	ペ-オグレーブ 素練り10回	100	10	200	100	100		5	210	100	100
合成ゴム	SISブロック コポリマー						100				
粘着付 与 剤	生ロジン スピルタレン樹 共重合体	100	100	100	100	100		100	100	100	100
ワックス	モンタンワックス	50	50	50	10	200		50	50	5	210
	ポリエチレンワックス						50				
粘着 特性	剤接着能力(kg/ln)	1.0	0.5	0.8	0.5	0.5	1.0	<0.3	加熱しても溶解せず	<0.3	
	保持力(分)	>60	>60	>60	15	>60	>60	12		50	
生分解性	微生物の増殖 (白濁の有無)	増 (有)	増 (有)	増 (有)	増 (有)	増 (有)	無 (無)	増 (有)		増 (有)	
	土壤堅度(6ヶ月後) 重量保持率	55%	60%	57%	58%	60%	100%	53%			58%

【0033】実施例14～18によれば接着力もよく、生分解性を有する結果を示した。

【0034】比較例9～11

比較例として、合成物からなるホットメルト接着剤と上記以外の天然ゴム、生ロジン及びワックスの組成比からなるホットメルト型接着剤の剪断接着力、保持力及び生分解性を比較例9～11に示した。

【0035】

【発明の効果】本発明のホットメルト型接着剤は生分解性を有し、かつ接着特性に優れている。さらに、その処理が問題視されている接着剤が、微生物により分解され、使用時に溶剤が揮発することない環境問題に有効な接着剤として利用される。

THIS PAGE BLANK (USP:G)